

03CD
#4
PATENT
1592-0131P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shigeto FUJIMURA et al. Conf.:
Appl. No.: 09/753,662 Group: Unknown
Filed: January 4, 2001 Examiner: UNKNOWN
For: PROCESS FOR PRODUCING COMPOUND
SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

March 12, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-001675	January 7, 2000


A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By


Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh
1592-0131P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

Attachment

Shigeto FUJIMURA et al.

0753,662

Filed 1/4/01

Birch, Stewart, Kolasch & Biehler

703-205-8000

1592-131P

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-001675

出 願 人

Applicant (s):

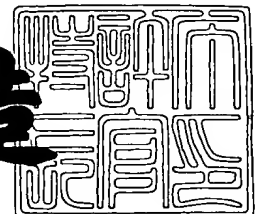
株式会社ジャパンエナジー



2000年12月15日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3104365

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD111029A4

【提出日】 平成12年 1月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 藤村 重人

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 朝日 聰明

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 佐藤 賢次

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903254

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルツボ内に化合物半導体原料を入れ、該ルツボを縦型の加熱炉内に配置して前記原料をヒータにより加熱融解した後、種結晶を用いることなく原料融液の表面から徐々に固化させる化合物半導体単結晶の成長方法において、原料融液内に原料の一部を固体状態で残すことにより原料融液表面に核の発生を促し、その核より結晶を成長させるようにしたことを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物半導体単結晶の製造方法に関し、例えば化合物半導体の原料融液を冷却して垂直方向に単結晶を成長させる垂直グラジエントフリージング法や垂直ブリッジマン法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、化合物半導体単結晶を製造するにあたって、液体封止チョクラルスキー法（以下、LEC法と称する）もしくは水平ブリッジマン法（以下、HB法と称する）が工業的に用いられている。LEC法には、断面形状が円形で大口径のウェハーが得られることや、液体封止剤（ B_2O_3 ）を使用しているため高純度の結晶が得られるなどの長所がある反面、結晶成長方向の温度勾配が大きいと結晶中の転位密度が高くなり、その結晶を用いて作製したFET（電界効果トランジスタ）等の電子デバイスの電気特性が劣化してしまうという短所がある。

【0003】

一方、HB法には、結晶成長方向の温度勾配が小さいため低転位密度の結晶が得られるという長所がある反面、ボート状のルツボ内で化合物半導体の原料融液を固化させるため大口径化が困難であるとともに、得られたウェハーの断面形状がかまぼこ形になってしまうなどの短所がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、LEC法やHB法のそれぞれの長所を併せ持つ結晶成長方法として垂直グラジェントフリージング法（以下、VGF法と称する）や垂直ブリッジマン法（以下、VB法と称する）が提案された。VGF法やVB法は、化合物半導体原料を入れたルツボを縦型加熱炉内に配置し、前記原料をヒータにより加熱融解した後、ルツボ底部に配置した種結晶部から原料融液を垂直方向に徐々に固化させて単結晶化する方法である。これらの方法によると、円筒形のルツボを使用するため円形のウェハーが得られるとともに、結晶成長方向の温度勾配が小さいため低転位密度の結晶を容易に得ることができる。

【 0 0 0 5 】

また、原料の入ったルツボ上部に設置した種結晶を原料融液表面に接触させ、融液表面から徐々に固化させルツボ内で単結晶化させる液体封止カイロポーラス法（以下、LEK法と称する）もVGF法やVB法と同様に、円形のウェハーが得られ、低転位密度の結晶が容易に得られるという長所を有している。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、VGF法、VB法あるいはLEK法により成長させた結晶は、種結晶から直胴部に至る段階で双晶あるいは多結晶が発生しやすく、単結晶製造の歩留まりが低いという欠点がある。特に、積層欠陥エネルギーや臨界剪断応力が低い材料は、双晶あるいは多結晶が発生しやすいため単結晶化が困難である。

【 0 0 0 7 】

さらに、VGF法やVB法では、種結晶をルツボ底部に配置して結晶を成長させるので、底部に種結晶の収納部を別個に設けたルツボを必要とする。しかし、このようなルツボは、形状が特殊であるので通常使用される平底のルツボよりも高価となる上に、種結晶収納部が破損しやすいという難点があり、結晶の製造コストを上昇させる要因の一つとなっている。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明者等は、VGF法、VB法あるいはLEK法において、種結晶を用いずに、原料融液の温度・圧力を調整することにより発生する核を元に結晶を成長させる方法を検討した。この方法は、種結晶から直胴部に至る段階で双晶

や多結晶が発生しやすいII-VI族化合物半導体単結晶の成長に特に有効であった。また、この方法によると、使用するルツボは平底のルツボでもよいため、ルツボは比較的安価で破損もし難く、さらに、種結晶を必要としないため種結晶にかかる費用も不要となり、結晶の製造コストを低減できるという利点を有していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記のように種結晶を用いず原料融液を結晶化させる方法においては、原料融液中に核を再現性よく発生させる必要がある。しかしながら、原料融液中に結晶の種が存在しない状態で静かにゆっくり冷却すると、融液の温度が融点以下となっても固体に転移しない過冷却の状態となることがある。この場合、融液は融点よりも数十℃温度が下がった段階で複数の核を発生し、その核を元に急激に固化しはじめるため、多結晶や双晶が成長してしまい単結晶にはならない。

【0010】

このように、上記した種結晶を用いない結晶成長方法では、成長させる材料および成長条件によって、過冷却の発生する頻度が高くなり、単結晶化率が低下するという問題がある。

【0011】

ところで、論文 (P.Rudolph et al. Journal of Crystal Growth, Vol.161, (1996)P20~27) によれば、過冷却状態となった液体が固化した温度と、その物質の融点との偏差を過冷却度と定義すると、過冷却度は融液の保持温度に関係しており、具体的には、融液状態で保持する温度と融点との差を小さくすれば過冷却度も小さくなると報告されている。

【0012】

本発明者等は、この論文の研究内容に着目し、ZnTeを用いて融液の保持温度と過冷却の発生の関係を調べたところ、融点～(融点+8)℃の温度範囲で融液を保持することにより、融液が過冷却状態とならず、融点近傍で固化が始まることを見出した。

【 0 0 1 3 】

これに従えば、原料融液を前記温度範囲で保持した後、徐々に冷却して成長させれば、過冷却は起こらないので単結晶が得られずはすである。しかしながら、該方法にて結晶成長を十数回行ったところ、その半分近くは単結晶とならず、融液保持温度の条件だけでは再現性よく単結晶を成長させることはできなかった。

【 0 0 1 4 】

本発明者が、この原因について検討したところ、融液の表面に複数の核が発生し、それぞれの核の周りに $ZnTe$ の結晶が成長するため得られる結晶は多結晶となることが判明した。さらに、融液の保持温度が融点に近いと原料の一部が未融解物となって残ってしまうが、この未融解物に起因して融液表面に $ZnTe$ の多結晶が成長することが判明した。

【 0 0 1 5 】

そこで、融液表面に未融解物を残さないように、融液の保持時間、保持温度について検討を重ねた。しかし、融液の保持時間を長くしても格別な効果はなく、融液の保持温度を上げると過冷却の発生頻度が高くなり多結晶や双晶が発生してしまい、何れも有効な解決策とはならなかった。

【 0 0 1 6 】

本発明は、上記問題点を解決するための方策を提案するもので、種結晶を用いず融液表面から垂直方向に徐々に固化させる結晶成長法であって、多結晶や双晶のない単結晶を歩留まりよく生産できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために案出されたものであり、具体的には、ルツボ内に化合物半導体原料を入れ、該ルツボを縦型の加熱炉内に配置して前記原料をヒータにより加熱融解した後、種結晶を用いることなく原料融液の表面から徐々に固化させる化合物半導体単結晶の成長方法において、原料融液内に原料の一部を固体状態で残すことにより原料融液表面に核の発生を促し、その核より結晶を成長させるようにした化合物半導体単結晶の製造方法である。

【 0 0 1 8 】

この方法によれば、融液の冷却課程において、融液が過冷却状態になる前に融液表面に核を発生させることができる。従って、過冷却により融液表面に多数の核が発生し、多結晶や双晶が発生するのを防止することができ、良質な単結晶を再現性よく製造することができる。

【 0 0 1 9 】

以下に、本発明者が、本発明に至るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【 0 0 2 0 】

まず、本発明者は、過冷却とは融液が融点以下になっても融液中に核が発生せず、固化が始まらない現象であるので、何らかの形で核を供給する（核の発生を助長する）ことにより融液が過冷却状態になるのを防止することができると考えた。そして、通常の結晶成長で使用される種結晶は、種の結晶方位と同じ方位に結晶を成長させるだけでなく、融液が過冷却状態になるのを防ぐ役割も果たしていることに気づいた。

【 0 0 2 1 】

しかし、積層欠陥エネルギーや臨界剪断応力が低いII-VI属化合物半導体では、種結晶を用いると種付け部からの応力が原因で多結晶や双晶が発生しやすくなるため種結晶を用いることは望ましくない。そこで、本発明者が種結晶を用いずに結晶成長させる方法について鋭意研究を重ねた結果、原料融液中（ルツボの底）に原料の一部を固体状態のまま残すことにより、融液表面に核の発生を促進させることができることを発見した。これに基づき、化合物半導体原料を融解する際、化合物半導体の原料の一部が固体状態で残るとともに、原料融液表面が完全に液体状態となるような温度分布で一定時間保持して原料を融解した後、融液を徐々に冷却しながら融液表面より固化して単結晶を成長させる方法を案出した。この方法によると、融液表面に未融解物に起因して多結晶が成長するのを防ぐべく融液表面の温度を15℃以上高くして原料融液表面を十分融かしても、融液の冷却課程において容易に核が発生するので、従来のように過冷却が起こることはない。また、種結晶を用いないので種付け部からの応力が原因で多結晶や双晶が

発生することもなく、再現性良く単結晶を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

本実施形態ではII-VI族化合物半導体の一つであるZnTeを例に挙げて説明する。

【 0 0 2 3 】

図1は、本実施形態にかかる結晶成長装置の中の成長用容器（pBN製ルツボ）内における化合物半導体原料の概略及び温度分布を示す概略説明図であり、（a）は平底のルツボを使用して結晶成長させる場合で、（b）は原料を固体として残しておく収納部を備えたルツボを使用して結晶成長させる場合である。

【 0 0 2 4 】

図中、符号1はpBN製のルツボで、符号2は封止剤（ B_2O_3 ）で、符号3は原料融液で、符号4は原料固体である。

【 0 0 2 5 】

図1（a）の平底ルツボを使用して結晶成長させる場合について説明する。まず、有底円筒形のルツボ内にZnとTeを等モル比となるように入れ、さらに封止剤（ B_2O_3 ）を入れる。次に、該ルツボを高圧炉内に設置し、所定の圧力で炉内を不活性ガスで満たした後、ルツボ内径に対して1.5倍以上となる内径を有したヒータで該ルツボを加熱し、封止剤で原料表面を抑えながらZnとTeを直接合成させてZnTeを生成する。

【 0 0 2 6 】

そして、図1の温度分布図に示すように炉内の温度を制御し、原料の一部が固体として残るように原料を融解する。例えば、原料融液表面（図1中の符号A）の温度を原料融液の融点+10℃、ルツボ中部（図1中の符号B）の温度を融点+13℃、ルツボ底部（図1中の符号C）の温度を融点-5℃となるように温度制御すると、ルツボ底部に原料の一部だけを固体として残すことができる。

【 0 0 2 7 】

この温度分布で一定時間保持した後、原料融液中の温度勾配を $< 10^{\circ}C/cm$

に維持しながら融液表面の温度が原料の融点より低くなるように温度制御し、徐々に全体の温度を下げ融液表面から結晶化させる。

【 0 0 2 8 】

これにより、多結晶や双晶が生じていない良好な化合物半導体単結晶を再現性よく製造することができる。

【 0 0 2 9 】

同様に、図 1 (b) に示したルツボを使用しても、多結晶や双晶が生じていない良好な化合物半導体単結晶を再現性よく製造することができる。

【 0 0 3 0 】

なお、上記実施形態においては、本発明を V G F 法による Z n T e 単結晶の成長に適用した場合について述べたが、本発明は V B 法にも適用可能であること、並びに II - VI 族、 III - V 族等の他の化合物半導体結晶の成長にも適用できることはいうまでもない。

【 0 0 3 1 】

【実施例】

以下に、本実施形態に基づく実施例を具体的に示し、本発明の特徴とするところを明かとする。

【 0 0 3 2 】

図 2 は、本実施例にかかる結晶成長炉であって、本発明を V G F 法に適用した際に使用される結晶成長炉の概略図である。図中、符号 6 は、結晶成長炉を構成する高圧容器であり、ガス導入管を介してガスを導入する導入口（図示しない）が設けられている。符号 7 は、高圧容器 6 の内壁に設けられたグラファイトフェルト製の断熱材で、保温性に優れ、高圧容器内の熱効率をよくするのに有効である。符号 8、9 は、それぞれ高圧容器 6 内に設けられた内径 1 0 6 m m の上段ヒータ、下段ヒータであり、上段ヒータ 8 を複数のヒータが積層してなる多段型ヒータとすれば、成長容器内の原料融液の温度分布を正確に制御することができる。符号 1 は、成長容器としての p B N 製ルツボで、内径が 7 0 m m、厚さが 1 m m で、底面が平坦なルツボである。符号 5 は、ルツボ 1 の蓋であり、ルツボ内の圧力を高圧容器内の圧力と同じにするため通気口（図示しない）が穿設されてい

る。符号 1 0 は、ルツボ 1 を高压容器 6 内に設置するための支持具である。

【 0 0 3 3 】

まず、ルツボ 1 内に原料として 9 9 . 9 9 9 9 % の Zn を 4 0 6 g、 Te を 7 0 7 g（等モル比）入れ、それらの上を 8 8 g の封止剤（ B_2O_3 ）で覆った。次に、前記ルツボ 1 を高压容器 6 内に配置し、炉内を不活性ガス N_2 で満たし圧力を 30 kg/cm^2 に調整した。次に、封止剤 2 で原料表面を抑えながら上段ヒータ 8 で該ルツボを加熱し、 Zn と Te を直接合成させて $ZnTe$ を生成した。

【 0 0 3 4 】

次に、炉内の圧力が $10 \sim 20\text{ kg/cm}^2$ となるように減圧しながら、融液の表面が 1310°C （ $ZnTe$ の融点： 1296°C ）となるように、かつルツボ底部に固体の原料が残るように温度制御して融解し、10 時間保持した。具体的には、図 1 の温度分布図において、A 部が 1305°C 、B 部が 1308°C 、C 部が 1290°C となるように温度を制御した。

【 0 0 3 5 】

その後、融液中の温度勾配を $< 10^\circ\text{C/cm}$ に保ちながら融液表面の温度が低くなるように温度制御し、徐々に全体の温度を下げ一定の成長速度 1 mm/h で融液表面から結晶化させた。

【 0 0 3 6 】

その後、加熱炉全体を 100°C/h の降温速度で冷却し、室温近くまで冷えた時点で加熱炉内から結晶を取り出した。

【 0 0 3 7 】

得られた結晶は、直径 7 0 mm で全長 5 0 mm の $ZnTe$ 単結晶であり、その結晶性を調べたところ双晶や多結晶はほとんど見られなかった。また、この単結晶を切断して転位密度を調べたところ、結晶のどの領域においても転位密度は 10000 cm^{-2} 以下であった。同様にして結晶成長を 4 回試みたところ、すべての結晶で多結晶や双晶のほとんどない単結晶が得られた。

【 0 0 3 8 】

なお、本発明は、上記実施例により何ら限定されるものではない。例えば、上記実施例では、 $ZnTe$ 単結晶の製造を例に挙げて説明したが、本発明は、 Zn

Te 以外に CdTe など双晶が発生し単結晶化しにくいような化合物半導体を VGF 法や VB 法により製造する場合にも有効である。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

本発明は、ルツボ内に化合物半導体原料を入れ、該ルツボを縦型の加熱炉内に配置して前記原料をヒータにより加熱融解した後、種結晶を用いることなく原料融液の表面から徐々に固化させることにより化合物半導体単結晶を成長させる方法において、原料融液内の一部に固体の原料を残すことにより融液表面での核の発生を促すようにしたため、過冷却により多結晶が成長するのを防ぐことができ、良質な化合物半導体単結晶を再現性よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は平底ルツボ、(b) は収納部を備えたルツボを用いた場合におけるルツボ内の概略及び温度分布を示す概略説明図である。

【図 2】

図 2 は、本発明を VGF 法に適用した際に使用される結晶成長炉の概略図である。

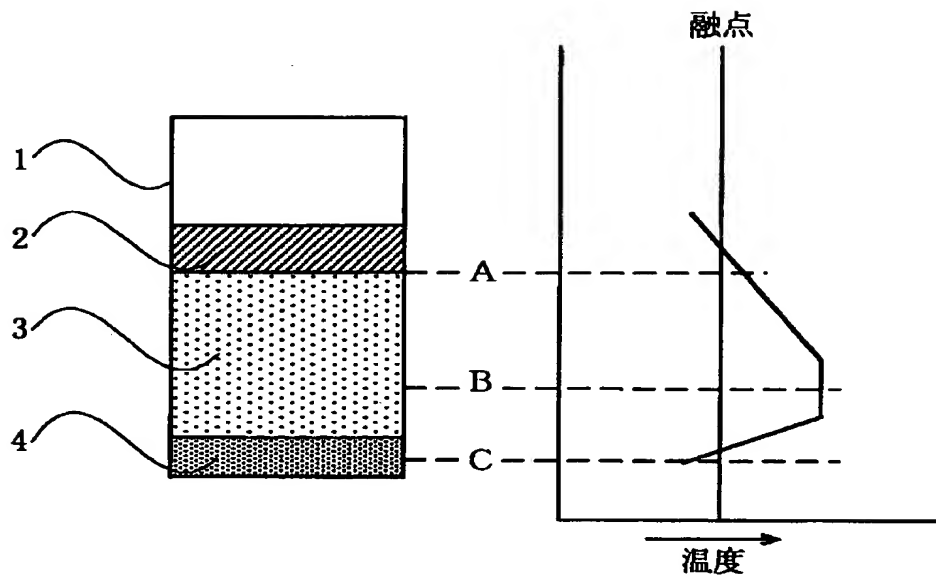
【符号の説明】

- 1 ルツボ
- 2 封止剤 (B_2O_3)
- 3 原料融液
- 4 固体原料
- 5 ルツボ蓋
- 6 高圧容器
- 7 断熱材
- 8 上段ヒータ
- 9 下段ヒータ
- 10 ルツボ支持台

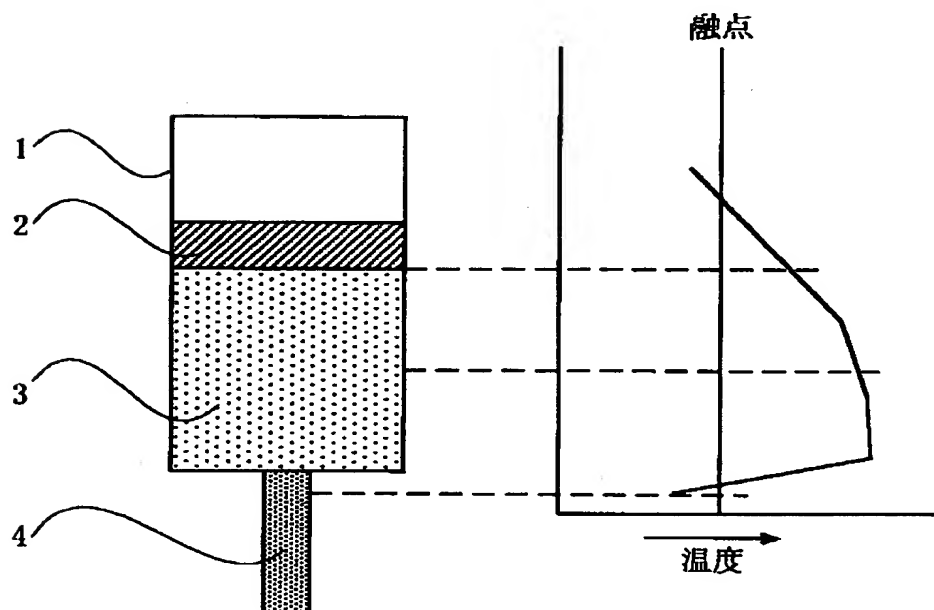
【書類名】 図面

【図 1】

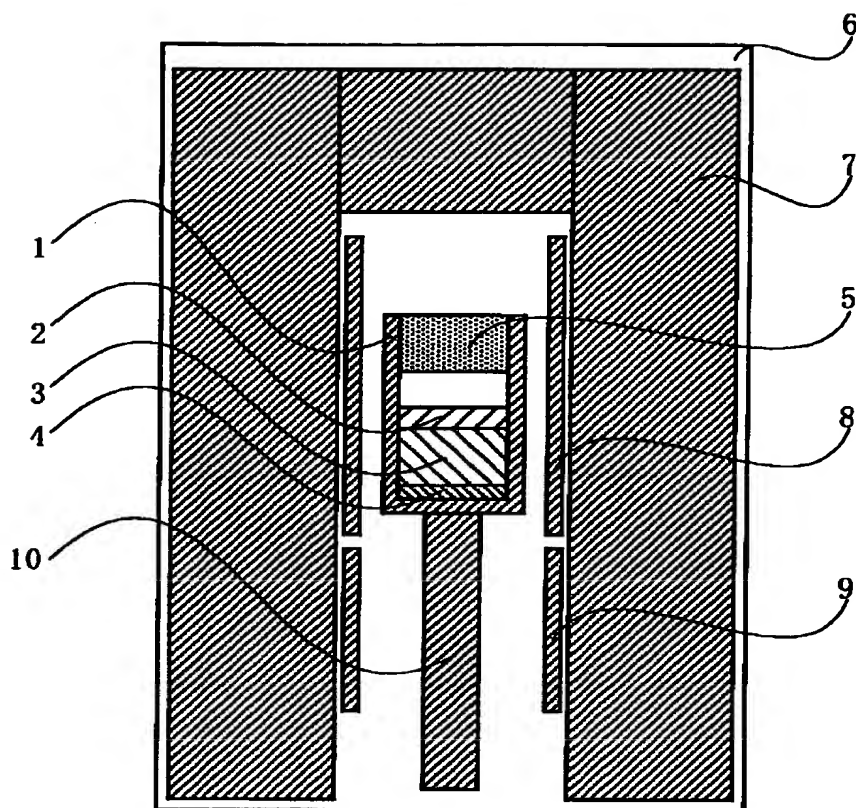
(a)



(b)



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種結晶を用いず融液表面から垂直方向に徐々に固化させる結晶成長法であって、多結晶、双晶のない単結晶を歩留まりよく生産できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 ルツボ内に化合物半導体原料を入れ、該ルツボを縦型の加熱炉内に配置して前記原料をヒータにより加熱融解した後、種結晶を用いることなく原料融液の表面から徐々に固化させる化合物半導体単結晶の成長方法において、原料融液内に原料の一部を固体状態で残すことにより原料融液表面に核の発生を促し、その核より結晶を成長させるようにして、融液が過冷却状態になり多結晶、双晶が発生するのを防止した。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー